

Zárójelentés a T38050 számú, „Micellák szénhidrogén/víz határretegének és héjszerkezetének tanulmányozása statikus kisszögű- és dinamikus szórással” című pályázat keretében végzett kutatásokról.

1. CÉLKITŰZÉS

Valamennyi olyan jelenség kialakulásában, amely speciálisan a micelláris oldatokra jellemző, szerepet játszik a micelláris mag és az oldószer érintkezésénél létrejött diffúz határreteg. Tenzidmicellák esetében ez a határreteg (amelyről kevés szerkezeti információval rendelkezünk) tartalmazza a poláros vagy ionos fejcsoportokat és ionos esetben az ellenionok döntő többségét. Blokk kopolimer micelláknál (és az olyan tenzidmicelláris analógjaiknál, mint az etoxilált alkánokból keletkezett aggregátumok) a határreteghez hozzászámítjuk a hidrofil láncok által betöltött teret is; ennek szerkezetére vonatkozóan azonban végképp csak sejtéseink vannak.

Korábbi pozitronannihilációs kísérleteinkben [1] valószínűsítettük, hogy az atomi méretű szolubilizátumok ebben a határretegben lokalizálódnak. Értelemszerűen ez a helye a micelláris hidratációnak, amire vonatkozóan két különböző típusú kísérletről kaptunk jelzést. Cézium-alkil-szulfátok azonos akvamolalitású normál- és nehézvízes oldataiból származó röntgenspektrumok igen jelentős eltérést mutattak [2], ami első látásra a szerkezetek szignifikáns különbözőségére utal. A nátrium-alkil-szulfát micellák kísérletileg meghatározott kölcsönhatási potenciáljának illesztési paramétereiből arra a feltételezésre jutottunk, hogy az ionos micellák magját egy néhány molekuláris rétegből szerveződött „merev” vízköpeny veheti körül [3]. A célkitűzésünk a fenti hidratációs jelenségek kísérleti megerősítése és értelmezése volt; a futamidő alatt az első programpontra maradéktalanul teljesítettük, az értelmezéssel – a probléma nehézségei miatt – részben adósak maradtunk.

2. AZ IONOS MICELLÁK MAGJÁT KÖRÜLVEVŐ HIDRÁTBUROK

A publikálásig sikerült eljutnunk az ionos micellák magja körül feltételezett hidrátburok kísérleti bizonyításában és a kialakulást előidéző okok valószínűsítésében [4]. Feltételezésünk szerint a „merev” vízköpenyt alkotó oldószermolekulák translációs diffúziója lelassul; ezt a feltételezést nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) oldatban sikerült kísérletileg alátámasztani neutron-visszaszórási technikára alapozott kvázielasztikus szórással a Jülichi Kutatóközpontban. A kihegyezett kísérleti feltételek között kapott eredményt független módszerrel, gradiens NMR mérésekkel erősítettük meg. Kimutattuk, hogy a jelenség kationos (dodecil-trimetil-amónium-bromid, DTAB) és nem-ionos (etoxilált nonil-fenol, 9NX) tenzidek micelláris oldataiban is jól észlelhető. A lassú víz mennyiségére kapott eredmények jól egyeztek az NaDS micellákhoz hasonló méretű és (ellipszoid) konformációjú biomolekulák körül NMR-el meghatározott hidrátszféráéval.

Irodalmi szimulációs számítások egyik lehetséges konklúzióját adaptálva arra a következtetésre jutottunk, hogy a jelenségért a víz- és fejcsoportmolekulák között kialakult hidrogén-hidas kötések a felelősek. A monomerláncok lassú mozgása miatt a fejcsoportokhoz kötött, valamint az azokhoz csatlakozó vízmolekulák translációs diffúziós mozgása szintén lelassul. A lassú vízmolekulák mennyisége és az etoxi-láncok hossza közti - empirikus - lineáris kapcsolat úgy cseng egybe ezzel a magyarázattal, hogy gyakorlatilag változatlanul hagyja a víz hidrogénhidas szerkezetét – amit egy friss kísérleti tanulmány támaszt alá. A részleteket lásd a [4] hivatkozásban.

3. HIDRATÁCIÓS JELENSÉGEK IONOS MICELLÁRIS RENDSZEREKBEN

A probléma vizsgálata a cézium- és nátrium-alkil-szulfátok normál- és nehézvízes micelláris oldataiból származó, vonalfókuszos (Kratky-) kamerával rögzített kisszögű röntgenszórási spektrumok összehasonlításával kezdődött [5]. A normál- és nehézvízes spektrumokból (modell-független módon) meghatározott Porod-invariánsok különbsége növekvő hőmérséklettel csökkent, és egyenes arányosságot mutatott az oldott anyag akvamolalításával. Az invariánsok elemzéséből arra következtettünk, hogy az izotópeffektus valószínűleg az ionos csoportokhoz köthető. Ugyanakkor világossá vált, hogy az inverz Fourier-transzformáción, illetve a modellilestésen alapuló módszerek egyike sem képes a jelenség eredetét a micellák szerkezetével egyértelműen kapcsolatba hozni. Ez a hiátus indított el bennünket a micellák szerkezeti modellezésének egy eddig nem járt útján.

Az általunk bevezetett modellben [6] az aggregált tenzidmolekulát önkényesen karakterisztikus molekulacsoportokra bontjuk, és valamennyi típusra meghatározzuk azok térbeli eloszlásának a $\varphi_g(\mathbf{r})$, $g = 1, \dots, G$, valószínűségi sűrűségét. Az általunk tárgyal alkáli-alkil-szulfátokat metil- (CH_3 -, $g = 1$), metilén- ($-\text{CH}_2$ -, $g = 2$) és fejcsoportha ($-\text{SO}_4^-$ -, $g = 3$), valamint a róluk le-disszociált ellenionokra ($-\text{M}^+$ -, $g = 4$) bontjuk. A micellától származó $B(Q)$ szórási amplitúdó a $\varphi_g(\mathbf{r})$ függvények Fourier-transzformáltjainak lineáris kombinációjával állítható elő

$$B(Q) = \sum_{g=1}^4 (b_g - v_g \rho_w) \int \varphi_g(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (1)$$

amelyben b_g , v_g a szóbanforgó molekulacsoport szórási hossza és térfogata, ρ_w pedig az oldószer szórási hossz sűrűsége; a $(b_g - v_g \rho_w)$ mennyiség definiálja a molekulacsoport Δb_g többlet szórási hosszát, a $\Delta \rho_g = \Delta b_g / v_g$ mennyiség pedig a szórási kontrasztját.

A [6]-ban közölt modell fontos tulajdonsága, hogy az illesztett – tehát ismert $\varphi_g(\mathbf{r})$, továbbá az oldószermolekulák térbeli eloszlását jellemző, ismeretlen $\varphi_w(\mathbf{r})$ függvényekkel felírható az oldat inkompresszibilitását kifejező

$$\sum_{g=1}^4 v_g \varphi_g(\mathbf{r}) + v_w \varphi_w(\mathbf{r}) = 1 \quad (2)$$

összefüggés. Ennek segítségével az oldószermolekulák térbeli eloszlása a micella környezetében indirekt módon kifejezhető, vagyis következtetések vonhatóak a micella hidratációs viszonyaira vonatkozóan. Az eredetileg gömbszimmetrikus micellákra kidolgozott modellt numerikusan általánosítottuk ellipszoidokra, és alkalmassá tettük arra, hogy egy adott rendszeren azonos termodinamikai feltételek között mért neutron- és röntgenszórási spektrumhoz szimultán illesszük; az eljárással kapott eredményeket a jelen szerződés futamideje alatt tettük közzé [7]. A modell alkalmazásával lényegesen jobb és stabilabb illesztés volt elérhető, aminek eredményeképpen sikerült kimutatni, hogy az ionos komponensek térfogata micelláris oldatban különbözik a konvencionális elektrolitoldatokban kapott adatoktól. Erre az eredményre alapoztuk az oldószer izotópeffektusok értelmezésére végzett kísérleti és elméleti munkánkat.

3.1. A normál- és nehézvízes röntgenspektrumok különbségének értelmezése.

Az eredeti kérdés úgy hangzott, hogy a neutronszórásnál technikai okok miatt alkalmazott nehézvízes oldószerben kapott szerkezetvizsgálati eredmények milyen pontossággal írják le a normálvízes szerkezetet. A megelőző eredményekre támaszkodva két irányban vizsgáltunk:

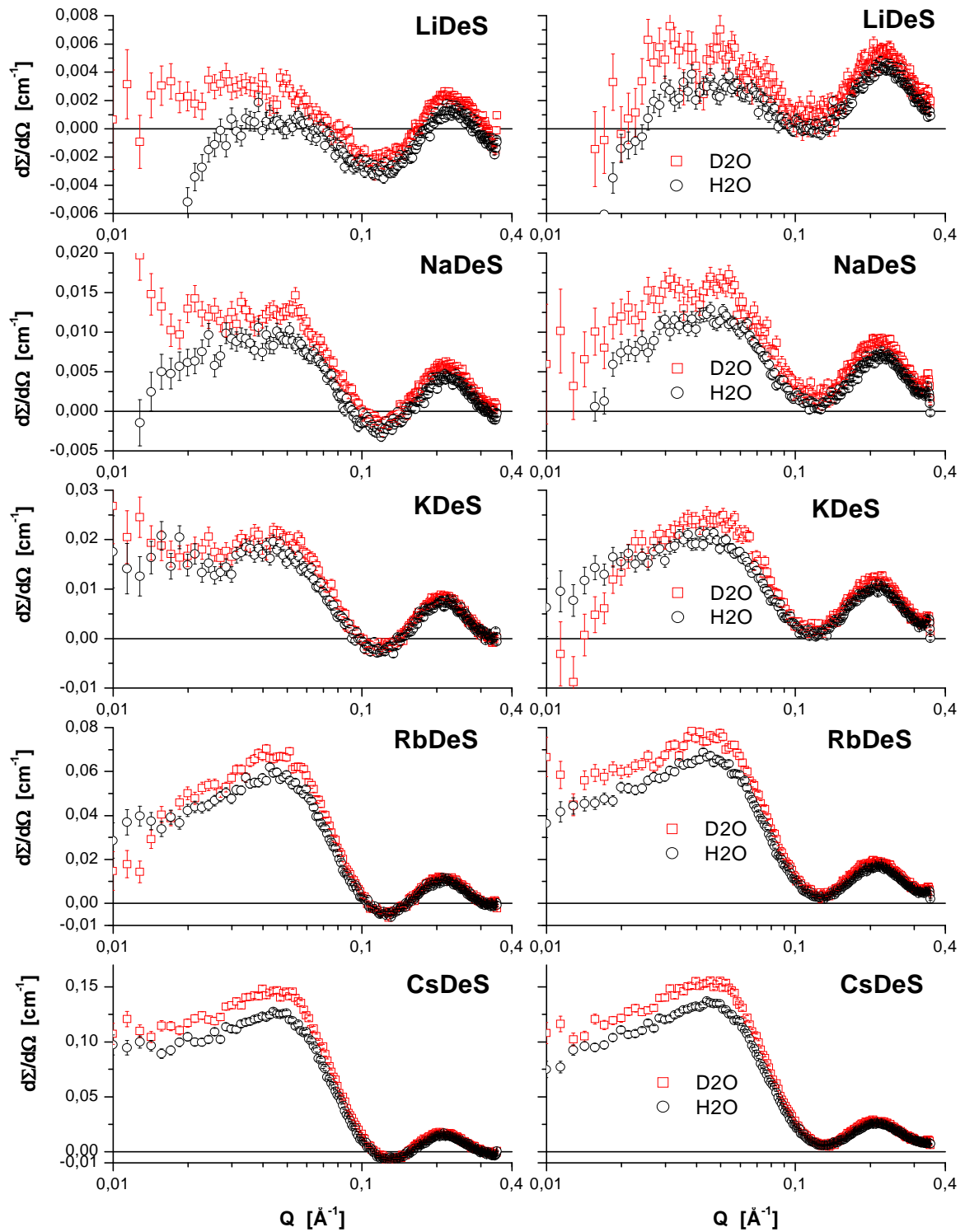
- (1) nagyintenzitású pontkollimációs kisszögű röntgen diffraktométeren felvettük az alkáli decil-szulfátok azonos akvamolalitású (moltörtű) normál- és nehézvízes oldatából származó szórás-képét valamennyi stabil (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) ellenionnal;
- (2) az ellipszoidokra általánosított többkomponensű micelláris modellel elvégeztük a szórási spektrumok értelmezését;
- (3) hozzáfogtunk az értelmezés során felmerült újabb problémák megoldásához.

3.1.1. Kisszögű röntgenszórási kísérletek eredményei alkáli-decil-szulfátok normál- és nehézvízes micelláris oldataiból.

A szórás-kísérletekre az Aarhusi Egyetem Kémiai Intézetében került sor, egy, az intézetben módosított NanoSTAR diffraktométeren, amelynek a mintán mért átlagos fluxusa 10^9 cm^{-2} az 1.544 \AA átlagos hullámhossznál. A módosítás rendkívül kis, $\sim 10 \text{ s}^{-1}$ nagyságú integrális háttérrel eredményezett a kétdimenziós BRUKER gyártmányú AXS HiSTAR detektorban. A berendezés kiváló hosszúidejű stabilitását a fluxus ~ 0.008 nagyságú relatív RMS átlagingadozása jellemzi. A minta-detektor távolság 0.65 m volt; a szűk pontkollimációs geometria feleslegessé tette a kollimációs korrekciót. A pontkollimációs geometria, szemben a réskollimációs Kratky-kamerákkal, igen pontos szórási spektrumokat eredményezett. Ezek előzetes kezelése során olyan tapasztalatokat szereztünk, amelyek lényegesen módosították a szórási spektrumok értelmezésére kialakított elképzeléseinket.

A nyers spektrumok intenzitását első lépésben egy H_2O etalon segítségével abszolút egységekben fejezzük ki, majd háttérkorrekciót végzünk: a konvencionális eljárás szerint kivonjuk belőle egy olyan egyszerű elektrolitoldat spektrumát (például nátrium-decil-szulfát, NaDeS, esetben azonos koncentrációjú NaHSO_4 oldatét), amely a fejcsoport ionjait tartalmazza és az oldott elektrolitok inkoherens szórása megegyezik a micelláris oldatével. Az eredmények az 1. ábra baloldali oszlopában láthatóak és a szórási vektor Q abszolútértékének egy adott intervallumában ($0.8 - 1.15 \text{ \AA}^{-1}$) fizikailag értelmezhetetlen negatív intenzitást mutatnak. Nem jelentkezik ez a probléma, ha a tiszta oldószer szórási spektrumával korrigálunk, amint azt az 1. ábra jobboldali oszlopa mutatja. Az 1. ábrán látható szórási spektrumok jó minőségére utal, hogy a cézium-decil- (CsDeS) és dodecil-szulfát (CsDS) micelláris oldataiból vonalfókuszos (Kratky-) kamerával egy nemzetközi első vonalhoz tartozó laboratóriumban felvett szórási spektrumok feldolgozása során ezt a korrekciós problémát a vonalfókuszból eredő „smearing(=maszatolás)” miatt nem vesszük észre.

A mérés-technikai konzekvenciák mellett lényeges a jelenséget előidéző fizikai ok felderítése. Jelenleg úgy gondoljuk, hogy a korrekciós jelenség oka azzal magyarázható, hogy az ionok térbeli eloszlása egy micelláris- valamint egy egyszerű elektrolitoldatban lényegesen különbözik egymástól. Más szóval a micelláktól származó szórási spektrumok értelmezése szükségessé teszi a micellákat alkotó szórócentrumok térbeli korrelációjának a figyelmenbe vételét, amire külön pontban térünk vissza.



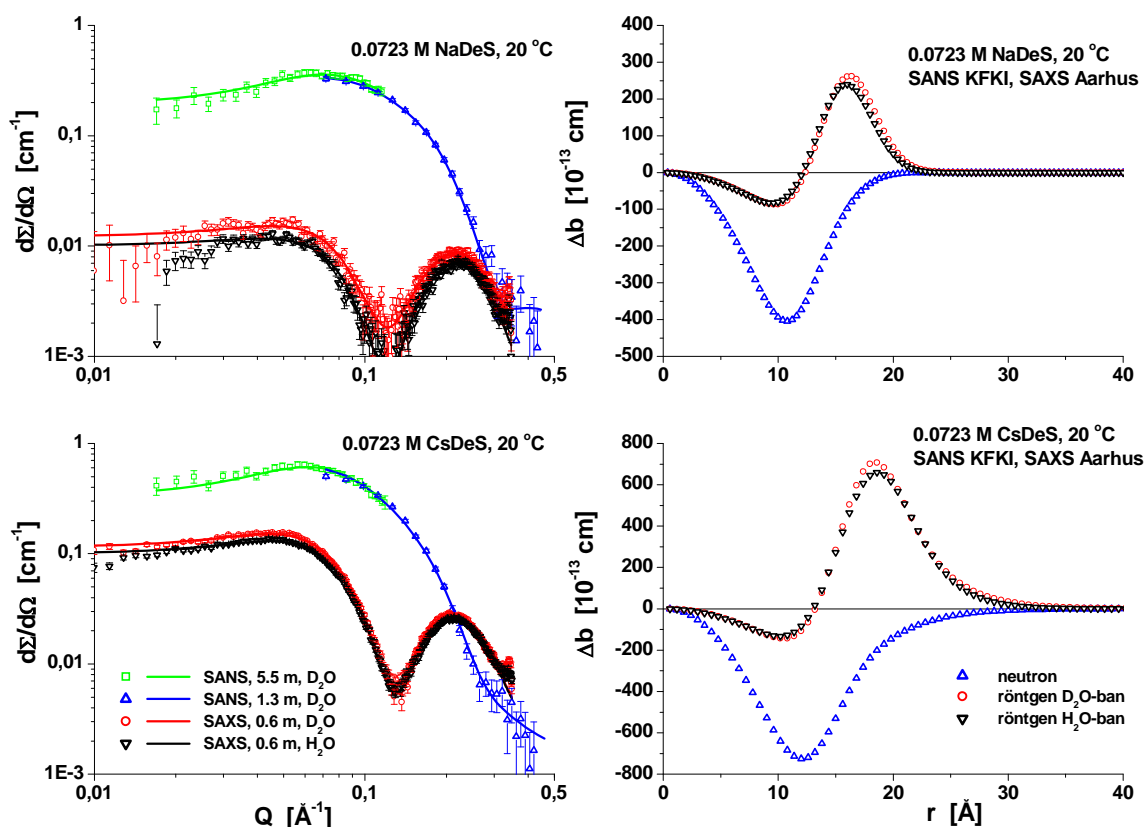
1. ábra. Az alkáli-decil-szulfátok normál- és nehézvizes micelláris oldataiból származó szórási spektrumok az oldószer+elektrolit (baloldali oszlop) illetve az oldószer (jobb oldali oszlop) szórási spektrumának levonása után. Az összetartozó spektrumok léptéke a két oszlopban azonos.

3.1.2. Alkáli-decil-szulfátok normál- és nehézvízes micelláris oldataiból származó kisszögű röntgenszórási képek különbségének értelmezése.

A röntgenszórási spektrumok oldószer izotópeffektusát az ellipszoidokra általánosított és sikeresen tesztelt többkomponensű modellre alapozva értelmeztük, a szóbanforgó rendszerekre kapott (nehézvízes) neutronszerzési spektrumok felhasználásával. Jelölje \mathbf{P} a nehézvízes micelláris adatokat jellemző szerkezeti paraméterekből alkotott vektort, $\Delta\mathbf{P}$ pedig a normál- és a nehézvízes rendszereket jellemző paramétervektorok különbségét. Legyen $\chi^2(N,D,\mathbf{P})$ és $\chi^2(X,D,\mathbf{P})$ a nehézvízes neutron- és röntgenspektrumok illesztési jóságát jellemző négyzetösszeg, $\chi^2(X,H,\mathbf{P}+\Delta\mathbf{P})$ pedig ugyanez a mennyiség normálvízes röntgenspektrumokra vonatkozóan. A modellillesztést a

$$\chi^2 = \chi^2(N,D,\mathbf{P}) + \chi^2(X,D,\mathbf{P}) + \chi^2(X,H,\mathbf{P}+\Delta\mathbf{P}) \quad (3)$$

összeg minimalizálása jelenti a \mathbf{P} és a $\Delta\mathbf{P}$ vektorok komponenseinek függvényében. NaDeS és CsDeS esetében rendelkezünk olyan neutronszerzési spektrumokkal, amelyek ugyanolyan jó minőségűek voltak, mint a röntgenes adatok; az eredmények a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra. Nátrium- és cézium-decil-szulfát normál- és nehézvízes micelláris oldataiban mért kisszögű röntgen- és neutronszerzési spektrumok szimultán illesztése a többkomponensű modellel [7] (baloldali oszlop), valamint a többlet szerzési hosszak a modellből számított radiális eloszlása (jobb oldali oszlop).

Noha a 2. ábra sikeres illesztést mutat, a normál- és nehézvízes rendszerek szerkezeti paramétereit csak kevéssé térnek el egymástól, így szükség van az eredmények független megerősítésére – már ahol erre mód nyílik. Az aggregációs számok esetében ezt teszi lehetővé az ún. szerkezeti hőmérséklet adta megfontolások alkalmazása, amely szerint a termodinamikai függvények lefutása szempontjából a nehézvíz - durva közelítésben és a termodinamikai függvény típusa által megszabott módon – egy néhány fokkal alacsonyabb hőmérsékletű normálvíznek felel meg. termodinamikai függvények nehézvízben megegyeznek fogalmának Ezen az alapon a nehézvízes oldatban az n_{ag} aggregációs számnak valamivel nagyobbnak kell lennie, mint a normálvízesben. Ezt a feltételt mindkét rendszer kielégíteli: az $n_{ag}(\text{D}_2\text{O}) - n_{ag}(\text{H}_2\text{O})$ különbség az NaDeS oldatokban ~ 2 , a CsDeS oldatokban ~ 1 .

A 2. ábrán a röntgenspektrumokból számított többlet szórási hossz görbék metszéspontja az X-tengellyel jól tükrözi a szénhidrogén mag r_C sugarának nagyságát ($r_C = 1.2$ nm NaDeS és 1.33 nm CsDeS micellákra); az ábrán jól látható, hogy a kontraszt legszignifikánsabb különbsége a micelláris magon kívüli térhez, vagyis az eredeti elképzelésünk szerint, az ionokhoz rendelhető. A molekuláris csoportok térfogatára kapott adatok eltérőek a két oldószerben – és különböznek az irodalmi adatoktól is. Annak ellenére, hogy a fenti eredményeket nemzetközi konferencián bemutattuk [8], a szerkezeti modell - legalábbis átmeneti – „véglegesítése” két ok miatt várakozást magára:

- (1) a munka során felmerült egy, a micellák alakmeghatározásával kapcsolatos bizonytalanság, amelynek megnyugtató tisztázását most fejeztük be;
- (2) az ionok térbeli korrelációja várhatóan befolyásolja – az elsősorban tőlük eredő – izotópeffektus mértékét; befejezés előtt áll az a statisztikus fizikai számítás, amely a szórás képírásánál figyelembe veszi a micellát alkotó szórócentrumok struktúra faktorát..

A továbbiakban röviden ismertetjük a fenti témákban elvégzett munkát.

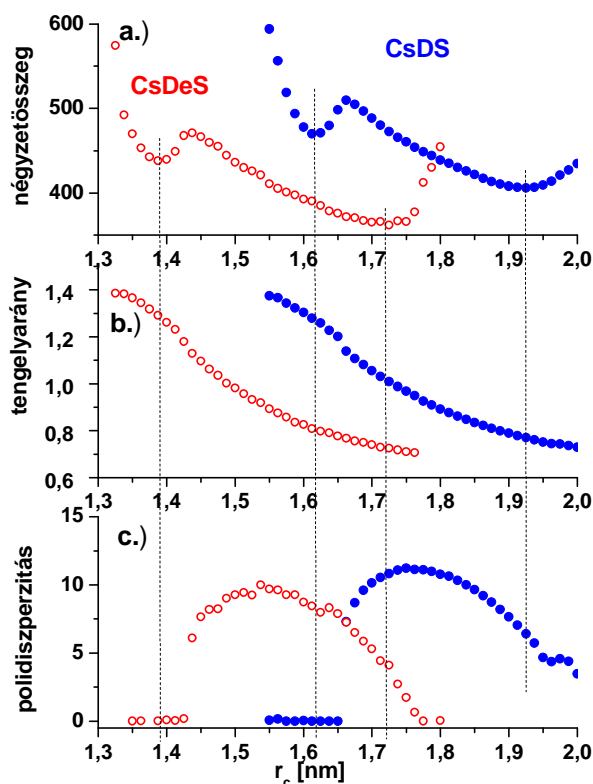
3.1.3. Alkáli-decil-szulfát micellák alakmeghatározásának bizonytalansága.

Kölcsönhatásmentes rendszerben keletkezett micella az irányok egyenértékűsége miatt gömbalakú, és ez a kötöttség egyértelműen megszabja az aggregációs számot. Valós rendszerekben az ionos micellák aggregációs száma a vártnál szignifikánsan nagyobb, ami a gömbszimmetria megsértésével jár. A legegyszerűbb szimmetriasértést az ellipszoid forma jelenti, és különböző, itt nem részletezett megfontolások miatt az ionos micellák alakját az irodalomban – velünk együtt [3,7] - elnyújtott ellipszoidnak tételezik fel. Ezért ért bennünket meglepetésként az a közlemény, amelyben a nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) micellák alakjára összenyomott ellipszoidot kaptak [9]. Tekintettel arra, hogy ez a közvélekedésnek ellentmondó eredmény egy jó színvonalú laboratóriumból származott, nem lehetett mérési hibának tekintve egy kézlegyintéssel napirendre térni fölötte.

Mivel a modellillesztés a (3) egyenletben definiált négyzetösszegek paraméterek szerinti minimumának meghatározását jelenti, feltételeztük, a diszkrepancia annak a következménye, hogy a négyzetösszegnek több lokális minimuma van. Ezért első lépésben újraértékelünk azokat a neutronszórással kapott spektrumokat, amelyekből a [3] közleményben a 9 és 16 szénatomszámmal határolt tartományban valamennyi nátrium-alkil-szulfátra elnyújtott forgási ellipszoid alakot vélelmeztünk.

Tekintettel arra, hogy a forgási ellipszoidok konformációja az ekvatoriális sugártól függ, az illesztést az ekvatoriális sugár rögzített értékeinek a sorozatán végeztük, és valamennyi

esetben két minimumhelyet találtunk: az egyik a már ismert elnyújtott, a másik egy összenyomott ellipszoidnak felelt meg. Hasonló, de megbízhatóbb eredményt kaptunk a CsDeS és CsDS micellák neutron- és röntgenszórási spektrumának [7] szimultán újraértékeléséből; az eredményeket a 3. ábra mutatja.



3. ábra. A CsDeS és CsDS micellás oldatok neutron- és röntgenszórási spektrumaihoz szimultán illesztett többkomponensű modell négyzetes eltérése a kísérlettől (a), a tengelyarány (b) és a polidisziperzitás (c) az ekvatoriális magasság függvényében.

A két minimumhely mindkét rendszerben elnyújtott és összenyomott, azonos térfogatú micellákat definiál. A tengelyarányok a két minimumhelyen az egymás reciprokjai. Az elnyújtott ellipszoidok mono-, az összenyomottak polidisziperzek. Egy durva termodinamikai modell – más kísérleti evidenciákkal egybehangzóan – az elnyújtott ellipszoid formát valószínűsíti. A polidisziperz összenyomott ellipszoidok a szórásképp „sorfejtésének” tekinthetők, amelyek fizikai tartalom nélkül eredményeznek jobb illesztést.

Az alakmeghatározással kapcsolatos munkát nemzetközi konferenciákon ismertettük [10]; a róla készült kézirat a társszerzőkkel, valamint a kritizált munka [9] szerzőivel történő egyeztetés stádiumában van, reményeink szerint 2006 első félévében nemzetközi folyóiratban megjelenik.

3.1.4. Intramicelláris szórócentrumok térbeli korrelációjának hatása a szórásképre.

A micellás oldatokból kvázieleasztikus neutron- és statikus kisszögű röntgenszórással kapott spektrumok értelmezése szükségessé tette, hogy a szórásképp statisztikus fizikai leírásánál az oldószert és a micellákat egyaránt belső, molekuláris szerkezettel rendelkező entitásnak tekintsük. Az oldattól származó – pillanatnyi - szórási amplitúdó

$$A(Q) = \sum_{j=1}^W b_j^w \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j] + \sum_{k=1}^M B_k(Q) \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{R}_k] = A_s(Q) + A_m(Q), \quad (4)$$

ahol W , b_j^w és \mathbf{r} az oldószermolekulák száma, szórási hossza és helyzetvektora; M , $B(Q)$ és \mathbf{R} a micellák száma, $(Q$ -függő) szórási amplitúdója és tömegközéppontjuk sugara. A micella szórási amplitúdója

$$B_k(Q) = \sum_{g=1}^G \sum_{j=1}^{n^g} b_{kj}^g \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{q}_{kj}^g] \quad (5)$$

formában adható meg, amelyben G a többkomponensű modellben definiált molekulacsoport-típusok száma, n^g az adott típushoz tartozó szórócentrumok száma, b^g a szórócentrum szórási hossza, \mathbf{q}^g a tömegközéppontra vonatkoztatott helyzetvektora.

A szórási intenzitás a komplex szórási amplitúdó abszolútértékének négyzetes átlaga:

$$I(Q) = \langle A_s^*(Q)A_s(Q) \rangle + \langle A_s^*(Q)A_m(Q) \rangle + \langle A_s(Q)A_m^*(Q) \rangle + \langle A_m^*(Q)A_m(Q) \rangle; \quad (6)$$

az intenzitásnak itt csak az utolsó, micelláktól származó tagjával foglalkozunk, amely formálisan az alábbi, jól ismert formába alakítható:

$$\langle A_m^*(Q)A_m(Q) \rangle = M \left[\langle |B(Q)|^2 \rangle - \langle B(Q) \rangle^2 + \langle B(Q) \rangle^2 S_{MM}(Q) \right], \quad (7)$$

ahol $S_{MM}(Q)$ a micellák oldatbeli struktúra-faktora. Az átlagos micelláris szórási amplitúdó abszolútértékének négyzetére a következő összefüggés adódik:

$$\begin{aligned} \langle |B(Q)|^2 \rangle &= \sum_{g=1}^G n^g (b_{coh}^g)^2 \left(1 + \frac{(n^g - 1)}{V_m^2} \right) \int \cos[\mathbf{Q}(\mathbf{q} - \mathbf{q}')] \Phi_1^g(\mathbf{q}) \Phi_1^g(\mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}' + \\ &+ 2 \sum_{1 \leq g < h \leq G} n^g b_{coh}^g n^h b_{coh}^h \frac{1}{V_m^2} \int \cos[\mathbf{Q}(\mathbf{q} - \mathbf{q}')] \Phi_1^g(\mathbf{q}) \Phi_1^h(\mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}'; \end{aligned} \quad (8)$$

amelyben b_{coh} a koherens szórási hosszat, V_m a micella térfogatát jelöli; Φ_1 az egyrészecke korrelációs függvény, fogalmilag azonos a többkomponensű modell (1) és (2) egyenletben használt φ függvényével. A négyzetes átlag és az átlagnégyzet különbségére kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \langle |B(Q)|^2 \rangle - \langle B(Q) \rangle^2 &= \sum_{g=1}^G n^g (b_{inc}^g)^2 + \\ &+ \sum_{g=1}^G n^g (b_{coh}^g)^2 \left(1 + \frac{n^g - 1}{V_m^2} \right) \int \cos[\mathbf{Q}(\mathbf{q} - \mathbf{q}')] (\Phi_2^{gg}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - \Phi_1^g(\mathbf{q}) \Phi_1^g(\mathbf{q}')) d\mathbf{q} d\mathbf{q}' + \\ &+ 2 \sum_{1 \leq g < h \leq G} n^g b_{coh}^g n^h b_{coh}^h \frac{1}{V_m^2} \int \cos[\mathbf{Q}(\mathbf{q} - \mathbf{q}')] (\Phi_2^{gh}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - \Phi_1^g(\mathbf{q}) \Phi_1^h(\mathbf{q}')) d\mathbf{q} d\mathbf{q}'; \end{aligned} \quad (9)$$

itt b_{inc} az inkoherens szórási hossz és Φ_2 a kétrészecke korrelációs függvény; ha a micellában található szórócentrumok elhelyezkedése korrelálatlan, $\Phi_2 = \Phi_1 \Phi_1$, és a kifejezés jobboldala az inkoherens szórási tagra redukálódik.

A micelláris modell pontosításához a (8) és (9) egyenletben található integrálok meghatározása szükséges a forgási ellipszoid alakú micellában.

3.2. Ionos hidrofil láncok konformációja triblokk kopolimer micellákban

Az előzőekben intenzíven foglalkoztunk hidrofób metil-metakrilát (A) és hidrofil nátrium akrilát (B) blokkokból összeállított ABA és BAB szekvenciájú triblokk kopolimermicellák szerkezetvizsgálatával. Ennek során vetődött fel az a kérdés, hogy a hidrofil láncok a két szekvenciában azonos Gauss-típusúak-e. Két különböző ABA és egy BAB szekvenciájú triblokk kopolimer micelláris oldatának neutron- és röntgenszórási spektrumát vizsgálva a kérdésre egyértelmű igennel válaszoltunk, és meghatároztuk a Kuhn-szegmens hosszát. A tárgykörben végzett munkát nemzetközi konferencián ismertettük, a kézirat a *Physica B*-ben 2006-ban jelenik meg [10].

4. ETOXILÁLT NONIL-FENOL MICELLÁK SZERKEZETVIZSGÁLATA.

A micellák szerkezete és a transzport tulajdonságaik közti kapcsolat felderítése céljából szisztematikus kísérleteket végeztünk különböző (statikus kisszögű neutron- és röntgen-, illetve dinamikus fény-) szórási technikákkal, nagy pontosságú sűrűségméréssel valamint rotációs viszkozimetriával. A kísérleteket minden esetben a hidrofil láncokat alkotó etoxi-csoportok számának függvényében végeztük, a kísérlet természetének megfelelően az oldatkoncentráció és a hőmérséklet változtatásával.

4.1. Az etoxilált nonil-fenolok (látszólagos) moláris térfogata vizes oldatban.

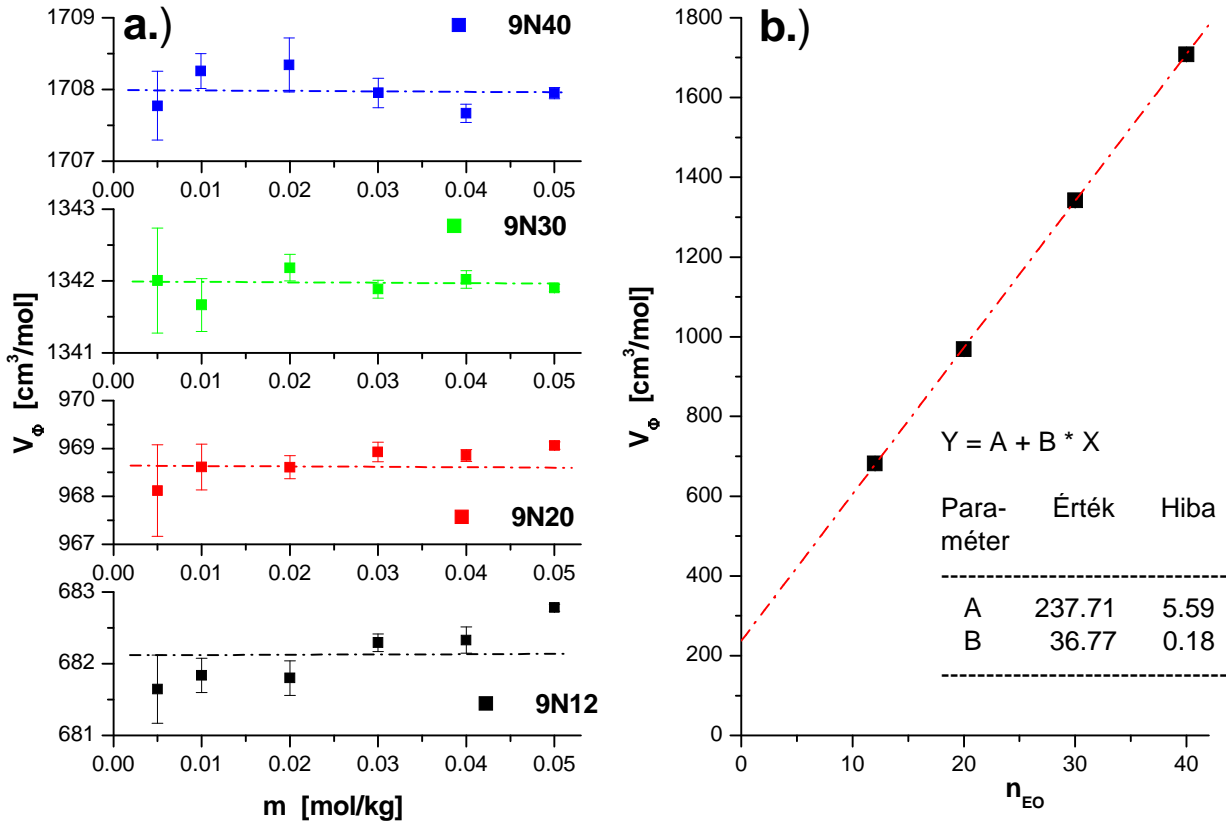
Az M mólömegű oldott anyag V látszólagos moláris térfogata az anyag m moláris koncentrációjából, az oldat ρ valamint az oldószer ρ_w sűrűségéből és M_w mólömegéből az alábbi formula alkalmazásával határozható meg:

$$V = \frac{1}{m} \left(\frac{M_w + mM}{\rho} - \frac{M_w}{\rho_w} \right). \quad (10)$$

A sűrűségméréseket egy rezgőkapillárisos (ANTON PAAR gyártmányú) készülékkel (pontosága $\sim 10^{-5}$ g/cm³) végeztük 25°C hőmérsékleten a 0.005 – 0.05 mol/kg koncentráció tartományban. A koncentráció függvényében kapott eredményeket a 4a ábra mutatja; a gyenge koncentrációfüggés miatt meghatároztuk az átlagokat, amelyeket az etoxiszám függvényében a 4b ábrán rajzoltuk fel. A jó közelítéssel kapott lineáris függésből arra következtetünk, hogy az etoxi csoportok és az oldószermolekulák közti kölcsönhatás csak igen gyengén függ a hidrofil láncok hosszától. A lineáris függésből meghatározott moláris térfogatok (A = alkil lánc + fenol csoport, B = etoxi csoport) fontos szerepet játszanak a neutron- és röntgenkontraszt meghatározásában.

4.2. Az etoxilált nonil-fenolok vizes oldatának viszkozitása.

A viszkozitás méréseket egy Cuette elven (forgócsésze és torziós szála függesztett koncentrikus mérőfej) működő CONTARAVES LOWSHEAR 30 típusú rotációs viszkoziméteren végeztük a nyírási sebesség-gradiens 10^{-3} - 10^2 s⁻¹ tartományában. A mérőfejről kapott jelek kiértékelését saját fejlesztésű szoftver segítette. Híg oldatokban (0.01 és 0.02 mol/kg) a vizsgált rendszerek viszkozitásának hőmérséklet függését (20 – 50° C), szobahő- mérsékleten (25° C) pedig koncentrációfüggését (0.005 – 0.04 mol/kg, < 0.08 térfogati tört) tanulmányoztuk; a lényeges eredményeket az 5. ábrán foglaltuk össze.



4. ábra. Etossilált nonil-fenolok látszólagos moláris térfogata a koncentráció függvényében, 25° C hőmérsékleten. A szaggatott vonallal a mért adatok átlagát jelöltük (a). Az átlagos moláris térfogat függése az etoxi-csoportok számától (b).

A hőmérséklet függvényében mért adatok elemzéséből egyértelműen kiderül, hogy a híg oldatokban a viszkozitás követi az Arrhenius törvényt (5a ábra):

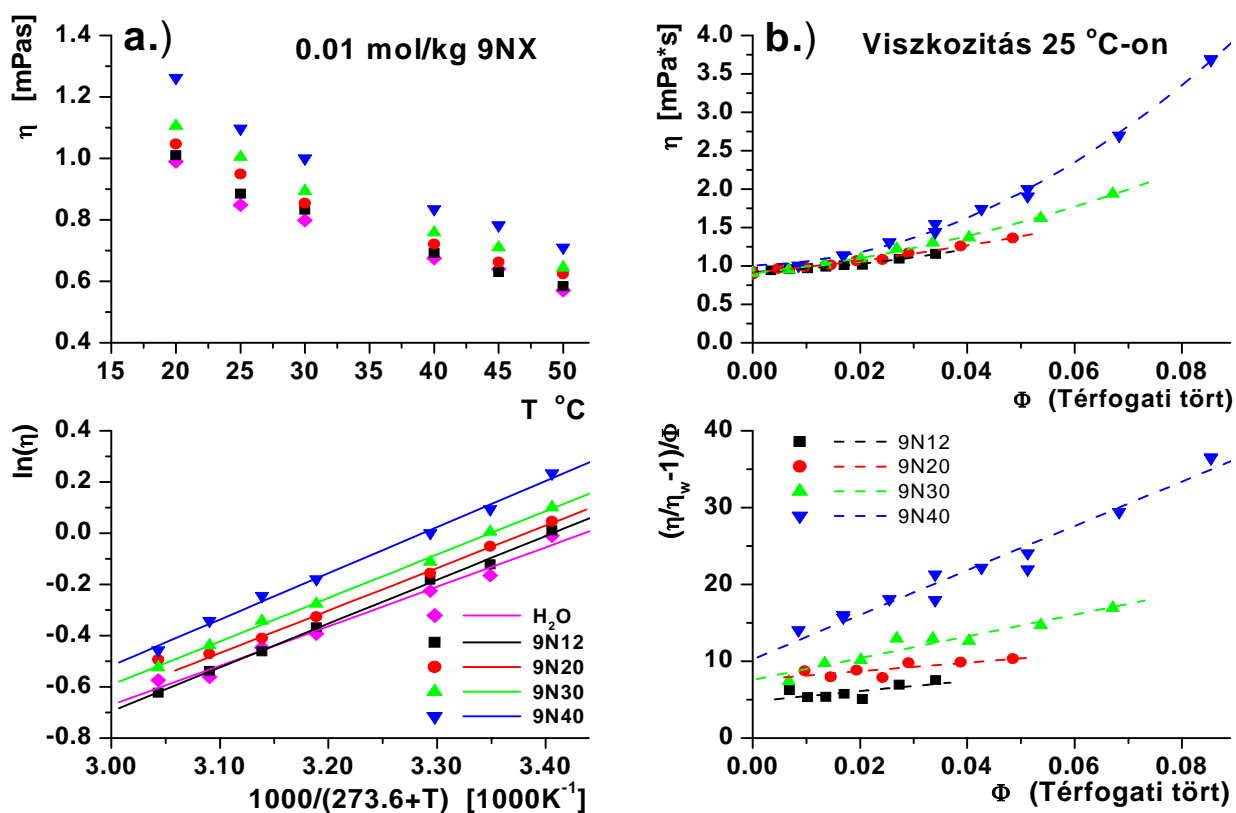
$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_\eta}{RT}\right). \quad (11)$$

A (11) egyenlet illesztéséből a $\Delta E_\eta/R$ aktivációs energiára kapott értékeket az etoxi-csoportok n_{EO} számának függvényében a 6. ábrán foglaltuk össze. Az eredmények arra utalnak, hogy $n_{EO} \leq 20$ esetén a tömbfázisú víz és a micelláris oldatok viszkozitásának aktivációs energiája között nincs szignifikáns különbség. E fölött azonban észrevehetővé válik a koncentráció- és az oldalláncok hosszának hatásában az intermicelláris kölcsönhatások jelenléte.

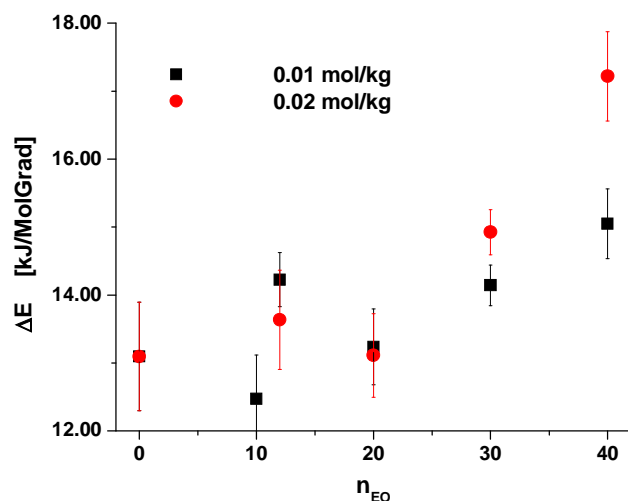
Ugyanezt tükrözik a Φ térfogati tört (koncentráció) függvényében 25° C-on mért adatok (5b ábra), amelyek tendenciájukban jól követik a

$$\eta(\Phi) = \eta_w + A \cdot \Phi + B \cdot \Phi^2 \quad (12)$$

empírikus irodalmi összefüggést.



5. ábra. Tömbfázisú víz és 9NX micelláris oldatok viszkozitása a hőmérséklet (5a) és az oldott anyag térfogati törtjének függvényében (5b).



6. ábra. A 9NX micelláris oldatok viszkozitásának változása az oldalláncokban található etoxi-csoportok X számának függvényében. Az $X = 0$ pont a tömbfázisú vízhez tartozik.

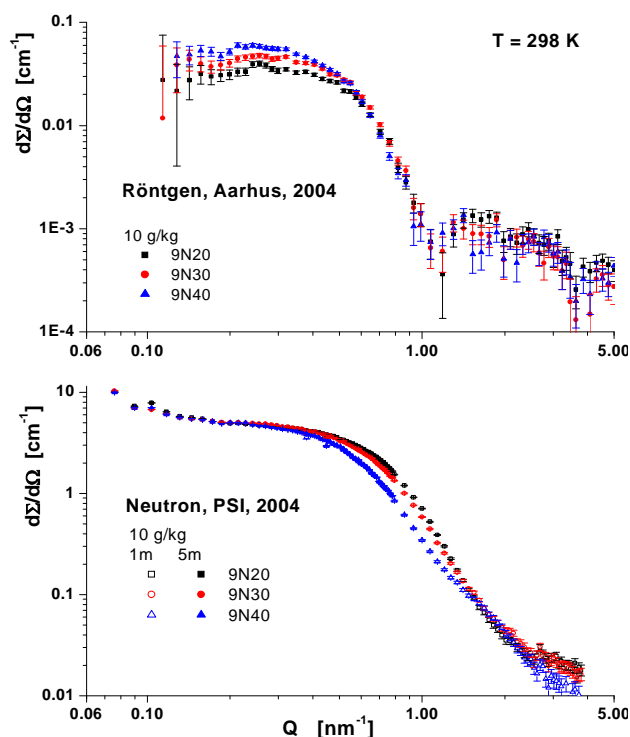
4.3. Az etoxilált nonil-fenol micellák szerkezetének vizsgálata kisszögű neutron- és röntgenszórással.

A kisszögű neutron- és röntgenszórás a tenzidmicellák szerkezeti kutatásának nélkülözhetetlen eszközévé vált. Amennyiben a tenzidmolekula hidrofil szegmense kisméretű, a szórás kép,

amelyet alapvetően a hidrofób micelláris mag határoz meg, kielégítő pontossággal modellezhető. Az etoxilált tenzidekben a hidofil szegmens egy változó hosszúságú etoxilánc alkotja; ezek a tenzidek u.n. hajas micellákat képeznek, hasonlóan az amfifil diblokk kopolimerekhez. Ezekben a rendszerekben a hidofil szegmensek a micelláris magéval összemérhető, vagy annál lényegesen nagyobb teret töltnek ki; a szórás kép közelítésénél feltételezik, hogy a micelláris mag homogén gömbként vagy forgási ellipszoidként, a körülötte elhelyezkedő hidofil láncok pedig homogén, kongruens héjként kezelhetők (kéthéjú modell).

A kéthéjú modell alkalmazásával kitűnően leírtuk a tömény (50 g/kg) oldatokban a $Q < 2 \text{ nm}^{-1}$ tartományban felvett neutronszerési spektrumokat (a szögtartomány felső határát a berendezés technikai paraméterei szabták meg). A megbízhatóbb szerkezeti adatok kinyerése érdekében olyan eljárást dolgoztunk ki, amelyben egy adott rendszeren neutron- és röntgenszerési kísérleteket végzünk, és a szórás képet ugyanazzal a modellel szimultán értékeljük ki. A $Q < 6 \text{ nm}^{-1}$ szögtartományban felvett röntgenszerési spektrumok a $Q > 2 \text{ nm}^{-1}$ szögeknél olyan részleteket tartalmaztak, amelyek a szokványos modell alkalmazásával nem voltak együttesen értelmezhetőek.

Mivel a szórás képnek a várakozástól való eltérése az oldatok töménységének a következménye is lehetett, a kísérletek megismétlése mellett döntöttünk, amelyeket a leghígabb (10 g/kg töménységű) oldatokban, és mindkét spektrométeren elegendően nagy (neutronszerés esetében $Q < 5 \text{ nm}^{-1}$, röntgenszerésnél $Q < 6 \text{ nm}^{-1}$) szögtartományban hajtottunk végre. A kísérletek eredménye a 7. ábrán látható.



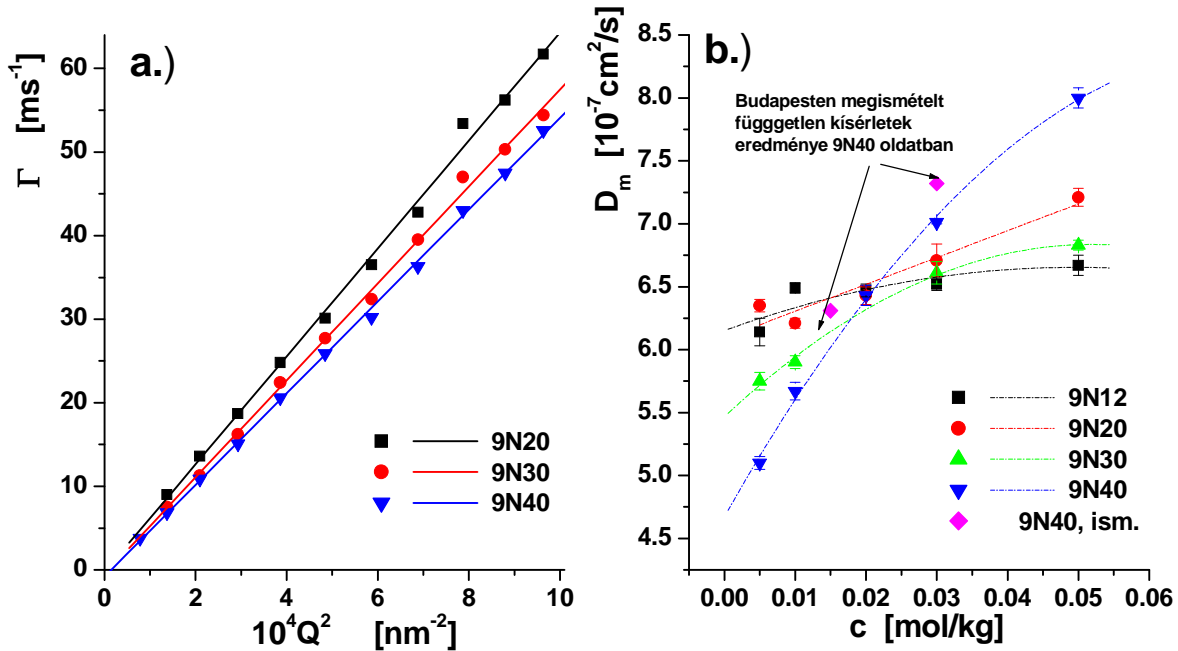
7. ábra. Etoxilált nonil-fenolok híg (10 g/kg) micelláris oldatából származó kisszögű neutron- és röntgenszerési spektrumok 20, 30 és 40 etoxiszám esetén.

A röntgenspektrumok (Aarhusi Egyetem) jól illeszthetőek egy 3.8 - 4.2 nm sugarú homogén gömb szórás képével; a dinamikus fényszórásból kapott hidrodinamikai sugár ugyanebbe a tartományba esik. A neutronszerési (Paul Scherrer Institut) spektrumok más lefutásúak az etoxi-csoportok eltérő szórás kontrasztja miatt. Ebben az esetben megjelenik a hidrophil láncok téreloszlásából származó interferencia, ami magán viselheti a láncok statisztikus sajátosságait.

4.4. Az etoxilált nonil-fenol micellák vizsgálata dinamikus fényszórással.

A dinamikus fényszórásból a micellák transzporttulajdonságaira, és ezek koncentrációfüggéséből az intermicelláris kölcsönhatásokra kapunk felvilágosítást. A kísérleteket 25° C hőmér-

sékleten a 0.005 – 0.05 mol/kg koncentrációtartományban hajtottuk végre 12, 20, 30 és 40 etoxi-számú tenzidek vizes oldatában a Jülichi Kutatóközpont Szilárdtest Fizikai Kutató Intézetének nagyfényerejű berendezésén; a 9N40 oldatokon kapott eredményeket két ponton megismételtük az ELTE Kolloidkémiai Tanszékén. A kísérletek eredményét a 8. ábra foglalja össze:



8. ábra. Az etoxilált nonil-fenolok micelláris oldatai által szóró fényintenzitás autokorrelációs időállandója az impulzusátadás vektor négyzetes abszolút értékének függvényében (a). A micellák dinamikus fényszórással meghatározott látszólagos diffúziós állandója az oldatkoncentráció függvényében 25° C hőmérsékleten (b). A mérési pontokhoz az (a) ábrán egyenest, a (b) ábrán parabolát illesztettünk.

Az autokorrelációs időállandók 8a ábrán látható Q^2 -függése diffúziós folyamat jelenlétére utal; ugyanilyen szögfüggést mutatnak a 8b. ábra adatainak alapját képező időállandók. A 8a ábra adatai - az összehasonlíthatóság érdekében - a kisszögű szórással is vizsgált 10 g/kg koncentrációjú oldatokból származnak. Végtelen híg, ám nem-ideális nem-ionos rendszerekben a fényszórással megfigyelt D' látszólagos diffúziós állandó koncentrációfüggését az alábbi egyenlet írja le:

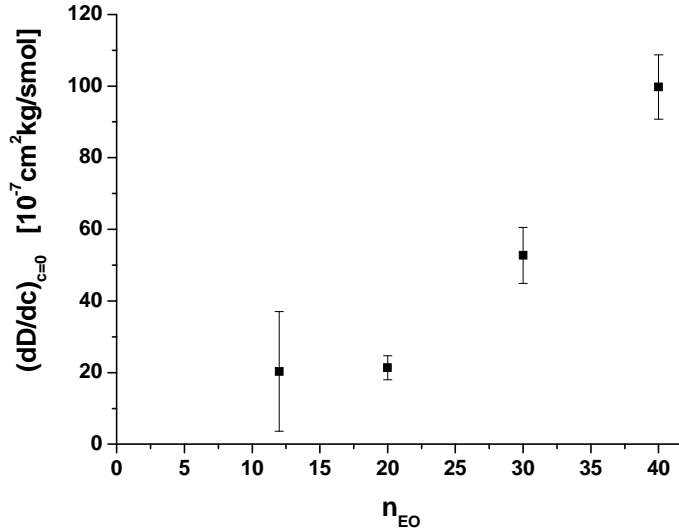
$$D' \approx D_0 \left(1 + (K_t - K_f) \cdot \Phi \cdot c - K_t \cdot K_f \cdot \Phi \cdot c^2 \right) \quad (13)$$

ahol D_0 a végtelen híg, ideális rendszerben megfigyelt diffúziós állandó, K_t a diffundáló objektumok második viriál-együtthatója, K_f a sűrűlási tényezőjük koncentrációfüggését jellemző, mindig pozitív együttható, Φ a moláris térfogat.

A 8b ábrán látható adatsorok mindegyikének a koncentrációfüggése leírható ugyan a (13) egyenlettel, azonban a görbék menete nehezen egyeztethető össze az egyenletben szereplő paraméterek fizikai jelentésével. A D' látszólagos diffúziós állandó koncentráció szerinti első deriváltjának kezdeti értéke

$$\left. \frac{\partial D'}{\partial c} \right|_{c=0} = K_t - K_f; \quad (14)$$

amelyre a parabola-illesztésből kapott eredmények a 9. ábrán láthatóak:



9. ábra. Adinamikus fényszórás-ból származtatott (látszólagos) diffúziós állandó koncentráció szerinti parciális differenciálhányadosának kezdőértéke az etoxi-szám függvényében.

A viszkozitás koncentrációfüggéséből az várható, hogy K_f értéke az etoxiszámmal növekszik, ami ellentétes a $K_t - K_f$ különbség 9. ábrán mutatott tendenciájával. A jelenség magyarázatául az NMR mérésekből ismert diffúziós obstrukció jelensége szolgál.

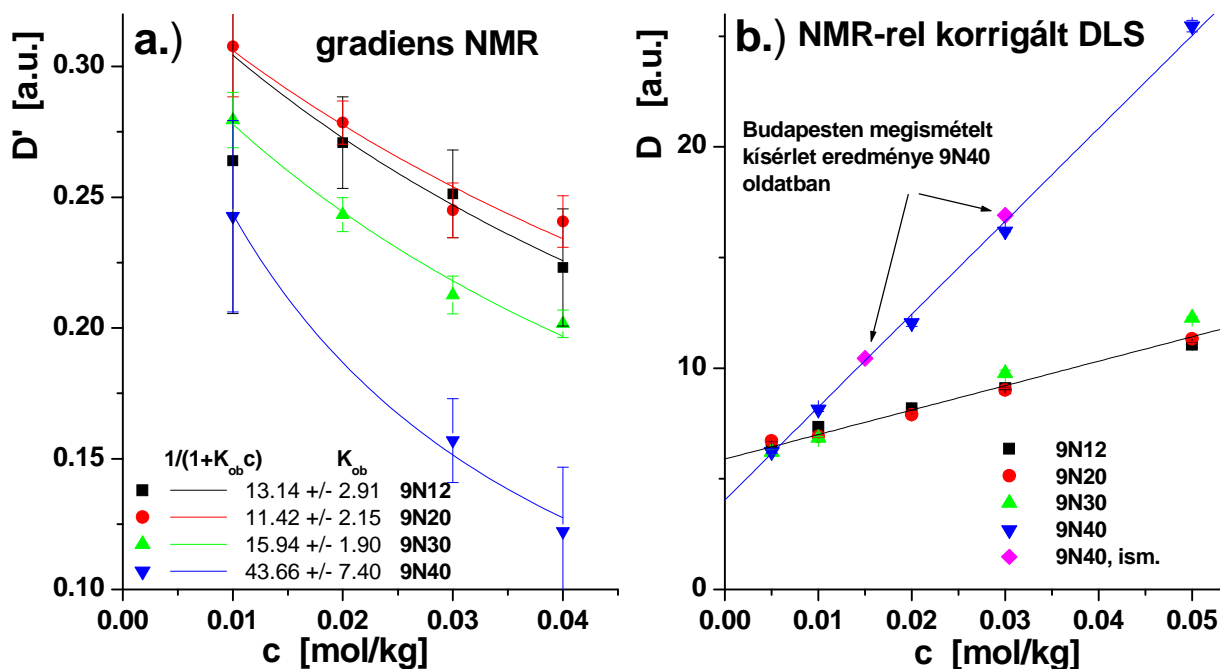
A dinamikus fényszórás az információt a szórt fényintenzitás autokorrelációs függvényének $\sim 10^{-3}$ s nagyságrendű tranzienséből nyeri, és a megfigyelési idő is hasonló tartamú. Az $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ diffúziós állandóval rendelkező részecskék - a véletlen bolyongásuk során - ennyi idő alatt átlagosan $\sqrt{(5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3})} \sim 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ -re távolodnak el a kiindulási helyzetüktől. Eközben nagy valószínűséggel többször is ütköznek a 200 nm sugarú gömbben található $10^3 - 10^4$ micella egyikeivel, ami lelassítja a mozgásukat. Így a fényszórással egy lelassult részecske D' diffúziós állandóját látjuk, amelynek oka független a (13) egyenletben megfogalmazottaktól, és amelynek kapcsolatát a valódi D diffúziós állandóval a (15) egyenlet jellemzi:

$$D' = \frac{D}{1 + K_{ob}c}, \quad (15)$$

amelyben K_{ob} az akadályoztatásra jellemző, a micella paramétereitől függő empirikus állandó; (15)-öt (13) baloldalára helyettesítve D -re a következő összefüggést kapjuk .

$$D \approx D_0 (1 + K_{ob} \cdot c) \left(1 + (K_t - K_f) \cdot \Phi \cdot c - K_t \cdot K_f \cdot \Phi \cdot c^2 \right). \quad (16)$$

A K_{ob} állandót pulzált gradiensű NMR spin echo mérésekből határoztuk meg minden egyes tenzidre és elvégeztük a (16) egyenletben kijelölt korrekciót. Az eredmények a 10. ábrán láthatóak.



10. ábra. Az etoxilált nonil-fenolok micelláris oldatában pulzált gradiensű NMR spin echo technikával kapott diffúziós állandók koncentrációfüggése, amelyből a K_{ob} paraméter meghatározásra került (a). A (16) egyenlet szerint korrigált dinamikus fényszórási eredmények (b).

A (16) egyenlet szerint korrigált dinamikus fényszórási eredmények arra utalnak, hogy a 12, 20 és 30 etoxi-csoportot tartalmazó etoxilált nonil-fenolok micelláris oldataiban a transzporttulajdonságok és a kölcsönhatások ugrásszerű átmenettel különböznek a 40 etoxiszámú tenzidekétől. Az értelmezéshez további, kváziasztikus neutronszerzési és NMR kísérletek elvégzése látszik szükségesnek, amelyekre sikeresen pályáztunk. Emiatt a fenti kísérleti anyag publikálását az újabb eredmények megszerzéséig felfüggesztettük.

IRODALOM (A bekeretezett hivatkozások a jelen szerződés keretei között végzett munka eredményeit tükrözik)

1. Sz. Vass: Microscopic Diffusion Modell for Calculating Orthopositronium Lifetimes in Micellar Solutions, *J.Phys.Chem.* **90**, 1099 (1986). Sz. Vass, Zs. Kajcsos: Interpretation of Positron Lifetime Spectra Arising from Micellar Solutions. *Rad.Phys.Chem.* **32**, 403 (1988).
 2. Sz. Vass, J. Pleštil, P. Laggner, T. Gilányi, M. Kriechbaum, Gy. Jákli, P. Abuja, S. Borbély and L. Vasáros: Solvent isotope effect on the structure of caesium decyl sulphate micelles determined by SAXS. Oral lecture presented at the conference „Horizons in Small Angle scattering from Mesoscopic Systems”, 27-30 September 1995, Stromboli, Italy.
 3. Sz. Vass, T. Gilányi, S. Borbély: SANS Study of the structure of sodium alkyl sulfate micellar solutions in terms of the one-component macrofluid model. *J. Phys. Chem.* **B104**, 2073 (2000).
- | |
|--|
| 4. Sz. Vass, H. Grimm, I. Bányai, G. Meier and T. Gilányi: Slow water diffusion in micellar solutions. <i>J.Phys.Chem. B</i> 109 , 11870, (2005). |
|--|
5. Vass Sz.: Ionos micellák tanulmányozása kisszögű röntgen- és neutronszerzéssel. Zárójelentés az OTKA számára a T016184 kutatási szerződés keretei között 1994-1998(1999) között folytatott munkáról. Budapest, 2000.
 6. Sz. Vass: Four-component micellar model for small-angle scattering applications. A SANS study of the core- and counter-ion profiles of sodium alkyl sulfate micelles. *J.Phys.Chem. B* **105**, 455, (2001).
- | |
|---|
| 7. Sz. Vass, J. Pleštil, P. Laggner, T. Gilányi, S. Borbély, M. Kriechbaum, Gy. Jákli, Z. Décsy and P.M. Abuja: Models of micellar structure tested by SANS and SAXS (from a Kratky camera) in cesium dodecyl sulfate solution. <i>J.Phys.Chem. B</i> 107 , 12752, (2003). |
|---|
- | |
|--|
| 8. Sz. Vass, J.S. Pedersen, P. Laggner, J. Pleštil: Hydration in micellar systems. Poster presented at the “International Conference on Neutron Scattering”, 27 November – 2 December 2005, Sydney, Australia. Abstract No. 633. |
|--|
9. M. Bergström, J.S. Pedersen: *J. Phys. Chem. B* **103**, 8502, (1999).
- | |
|--|
| 10 Sz. Vass, E. Rétfalvi, I. Varga and T. Gilányi: Shape, polydispersity and aggregation number of alkyl sulphate micelles from SAS. Poster presented at the “International Conference on Neutron Scattering”, 27 November – 2 December 2005, Sydney, Australia. Abstract No. 632. Manuscript to be published. |
|--|
- | |
|---|
| 11 Sz. Vass, J. S. Pedersen, M. Klapper and E. Rétfalvi: On the Conformation of the Hydrophilic (B) Chains in ABA and BAB Type Triblock Copolymers. Poster presented at the “International Conference on Neutron Scattering”, 27 November – 2 December 2005, Sydney, Australia. Abstract No. 631. Manuscript accepted for publication in <i>Physica B</i> , 2006. |
|---|